

Alumínium alapú fémüvegek szerkezeti változásai és kristályosodása intenzív képlékeny alakváltozás során

Doktori értekezés tézisei

Henits Péter

Témavezetők:

Dr. Kovács Zsolt Ph.D. adjunktus és Dr. Révész Ádám Ph.D. adjunktus



Fizika Doktori Iskola

Doktori Iskola vezetője: Dr. Horváth Zalán, az MTA rendes tagja

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika alprogram

Alprogram vezetője: Dr. Lendvai János, az MTA doktora

Budapest

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Anyagfizikai Tanszék

2010

Bevezetés

A 21. század első évtizedét az újfajta igények megjelenése jellemzi az energiagazdálkodás, a környezetbarát technológiák, az információtechnológia, a humányógyászat vagy éppen az űrkutatás területén. Az újfajta igények, újfajta anyagok, újfajta szerkezetek, tulajdonságok és technológiák életrehívását teszik szükségessé. Az anyagtudomány feladata, hogy ezeket az új anyagokat létrehozza és jellemezze. A klasszikus anyagtudomány a diszciplínák (termodinamika, optika, statisztikus fizika, transzport folyamatok, atom- és magfizika) zárt rendszerében gondolkodik, aminek a keretén belül megvizsgálja és leírja, hogy a minta előállítása milyen mikroszerkezetet és ahhoz társuló fizikai tulajdonságokat hoz létre, hogy aztán a rászabott felhasználói területeken a leghatékonyabb alkalmazható legyen. Ez a koncepció vezethetett az ún. „tökéletesített” anyagok kifejlesztéséhez, amelyek tudatosan előállított, és kontrollált szerkezettel, valamint az alkalmazások számára szükséges, jól meghatározott tulajdonságokkal rendelkeznek.

A hagyományos alumínium alapú ötvözetek kis sűrűségüknek köszönhetően a mérnöki alkalmazásokban, különös tekintettel a repülőgépgyártás és autóipar területén széles körben elterjedtek. Felhasználhatóságuknak csak relatíve alacsony folyáshatáruk szab határt, ami a klasszikus keményedési mechanizmusokkal nem növelhető 500-600 MPa fölé. A mechanikai tulajdonságok további javításának céljából más szerkezeteket és keményedési mechanizmusokat kellett keresni. Ennek a kutatómunkának az eredményeként az 1980-as évek végén fedezték fel a nemperiódikus atomi szerkezetű alumínium ötvözeteket (fémüvegeket és kvázikristályos ötvözeteket), amelyek folyáshatára már az 1 GPa-t is megközelítette. Az 1 GPa-s határt további szerkezetmódosítással, mégpedig nanoméretű α -Al kiválások keltésével sikerült meghaladni. Az ilyen nanoméretű kristályos kiválások mind hőkezelés, mind képlékeny alakváltozás közben megjelenhetnek. Az értekezés egyik célja, hogy e két különböző eljárás során az Al-alapú fémüvegekben bekövetkező változásokat leírja és a végbemenő folyamatokat összehasonlítsa.

Napjainkban a kiváló mechanikai tulajdonságok igénye mellett egyre inkább érezhető a méretcsökkentés igénye. Az anyag már a nanométeres sőt bizonyos esetekben az atomi méretek szintjén is manipulálható. A kutatások egy része arra irányul, hogy olyan új technológiákat dolgozzunk ki és olyan új anyagokat találjunk, amelyek ebben a mérettartományban fellépő kihívásoknak is megfelelnek. A kisméretű fémüveg darabkák megmunkálása során nem okoznak nehézséget a kristályos anyagokban ismert kristályhibák, így nagyon sima felületek állíthatóak elő, amelyek kialakításával például mikroszkopikus öntőformák, mikromotorok, vagy mikroszenzorok készíthetők.

A munka célkitűzései

Mivel az amorf ötvözetek - és speciálisan az Al alapú fémüvegek - előállítását csak korlátozott méretben oldható meg, gyakorlati alkalmazhatóságukhoz szükséges a kisebb fémüveg darabok kompaktálása. A hagyományos kompaktációs folyamatok azonban maguk is leronthatják a fémüvegek kitűnő mechanikai tulajdonságait. Ezért, alternatív eljárásként alacsony hőmérsékleten nagy képlékeny alakváltozás mellett, nagynyomású csavarással valósítottuk meg a kompaktálást, majd részletesen vizsgáltuk az ilyen intenzív képlékenyalakító módszerek alkalmazásának hatására a bekövetkező szerkezeti változásokat. Fémüvegekben a képlékeny deformáció keltette kristályosodás jelensége régóta ismert, viszont annak alapvető mechanizmusa a szakirodalomban ismertetett sok kísérleti eredmény ellenére sem tisztázott.

Jelen munkában részletesen megvizsgáljuk a fémüvegek deformáció hatására bekövetkező relaxációját és kristályosodását. Kísérleti eredményeket mutatunk a termikus aktiválás vezérelte kristályosodástól eltérő és ahhoz hasonló tulajdonságokra. Célunk, hogy a deformációval kialakuló szerkezet létrejöttét megértsük, hogy a kívánt mechanikai tulajdonság előállítása jól kontrollálhatóvá váljon.

A kristályosodás klasszikus perspektívájából tekintve a deformáció keltette szerkezetváltozás folyamatára, mind a nukleáció, mind a kristálynövekedés szakaszát külön-külön részletezzük. Vizsgáljuk, hogy az intenzív képlékenyalakító módszerek alkalmazásakor általában fellépő nagy nyomásnak milyen szerepe van a kristályok nukleációjában, illetve azt, hogy a nyírási deformáció, hogyan befolyásolja a kristálynövekedést. Továbbá, megvizsgáljuk, hogy a deformáció milyen hatást fejt ki a fémüvegek üvegátalakulására, ami alapján az üvegek intenzív képlékenyalakító módszerek alkalmazása közben kialakuló állapotát kívánjuk jobban megérteni.

Az alkalmazott módszerek

A munka keretében vizsgált $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ és $\text{Al}_{85}\text{Gd}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ összetételű amorf ötvözetek, gyorshűtési eljárással készültek. A gyorsított szalagból összeaprított fémüveg darabkákat alacsony hőmérsékleten nagynyomású csavarással tömörítettük, ami korong alakú mintákat eredményezett. Összehasonlításként izoterm hőkezelések, illetve egy másik intenzív képlékenyalakító technológia (golyóörlés) fémüvegekre gyakorolt hatását is megvizsgáltuk.

Az előállított minták szerkezetét pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóppal valamint röntgendiffrakcióval vizsgáltuk. A röntgendiffrakciós mérések egy részét

szinkrotronnál az ESRF-ben (Grenoble, Franciaország) végeztük, ahol kis méretűre fókuszált röntgennyaláb segítségével 300 μm -es lépésekkel térképeztük fel a mintáinkat.

Izoterm hőkezelések végrehajtásához és a szerkezeti átalakulások termikus vizsgálatához az ELTE Anyagfizikai Tanszékén lévő dinamikus kalorimétert használtuk.

A minták mechanikai tulajdonságait dinamikus keménységméréssel határoztuk meg. A mérések elvégzéséhez a kisméretű mintákat speciális műanyag hordozóközegbe ágyaztuk.

Tézispontok

1. A termikusan instabil $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ és $\text{Al}_{85}\text{Gd}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ ötvözetek üvegátalakulási hőmérsékletének környezetében végzett izoterm hőkezelése esetén jól detektálható a különböző metastabil kristályosodási folyamatok közötti váltás. Ebben a hőmérséklettartományban a kristályosodási kinetikára nézve fontos szereppel bír az atomi mobilitásban bekövetkező változás. Ez alapján megmutattuk, hogy az üvegátalakulási hőmérséklet alatt, ahol a szabadterfogat perkolációja még nem zajlott le, a lokális sűrűségfluktuációknak megfelelően változó diffúziós állandó miatt a mátrixnál jelentősen nagyobb moláris térfogatú kristályok növekedése lelassul és a kisebb moláris térfogatú fázisok képződése válik preferálttá. [S4], [S5], [S7]

2. Alumínium alapú fémüvegek tömbi előállítására egy új, alternatív kompaktálási eljárásként, sikerrel alkalmaztuk a nagynyomású csavarást amorf $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ és $\text{Al}_{85}\text{Gd}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ ötvözetek esetében. A kiinduló szalagdarabkákból kis porozitású, tömör korongokat készítettünk, amelyek keménysége meghaladta a kezdeti amorf ötvözetekét. A intenzív képlékeny alakváltozás hatására a mintákban szerkezeti átalakulás ment végbe, ennek következtében több jelentősen különböző méretű kristályos kiválást figyeeltünk meg. A kialakított mikrométeres méretskálájú kristályos domének jól kontrolláltan tisztán hőkezeléssel nem állíthatók elő, így az alkalmazott deformációs eljárás újabb lehetőséget biztosít az alumínium ötvözetek testreszabására. [S1], [S2], [S3], [S6], [S7]

3. Amorf ötvözetek intenzív képlékeny alakváltozása során a kristályok nukleációja és növekedése jelentősen eltérhet egy egyszerű hőkezelésben végbemenő, termikus aktivált folyamatokban leírtaktól. Az eltérések okait több különböző hatással magyaráztuk, úgymint figyelembe vettük a nagynyomású csavarás közben kifejtett nyomás hatását a klasszikus nukleációs elmélet kiegészítésével és beláttuk, hogy például Al-Ce fémüvegek esetében egy kritikus nyomás fölött az intermetallikus $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ fázis helyett az α -Al nukleációja válik kedvezőbbé. Továbbá, a képlékeny nyírási deformációval és az annak következtében megnövekedett atomi mobilitással magyaráztuk a nagyméretű szubmikronos és mikrométer feletti kristályok kialakulását. Kisebb nanokristályok esetében, a képlékeny nyírási deformáció hatását a későbbi hőkezelések alatt végbemenő termikusan aktivált relaxációs folyamatok alacsonyabb hőmérséklet felé tolódásával magyaráztuk és ezt kísérleti

eredményekkel is alátámasztottunk. Az $\text{Al}_{85}\text{Gd}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ és $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ ötvözetek vizsgálata alapján általánosan kijelenthetjük, hogy a deformáció hatására kialakuló nanoszerkezet nem váltható ki egyetlen jól definiált hőkezeléssel, hanem egyszerre hordozza több különböző hőmérsékletű hőkezelés nyomait. [S5], [S6], [S7]

4. Hőkapacitás mérésével megmutattuk, hogy a tömbi $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{25}$ amorf ötvözet szerkezetére a nagynyomású csavarás olyan hatással bír, ami még az üvegátalakulási tartományban is fennmarad. Fémüvegek szabadterfogat modelljére alapozva leírtuk a nagynyomású csavarásnak kitett fémüvegek általános viselkedését és konkrét numerikus számításokat végeztünk egy, a leggyakrabban használt Zr-alapú, fémüveg esetére. Az eredmények alapján nagy képlékeny deformációk esetén a mintában dinamikus egyensúly alakul ki az alkalmazott deformációs sebességtől függetlenül. Az egyensúlyi állapotokat részletesen vizsgálva a modell egyértelmű kapcsolatot teremt a külsőleg mérhető forgatónyomaték és a fémüveg minta egyéb paraméterei illetve a hőmérsékletemelkedés között, aminek segítségével in-situ következtethetünk a deformáció közbeni viszonyokra. [S8], [S9]

A tézisek alapjául szolgáló publikációk

S1. P. Henits, Á. Révész, A.P. Zhilyev és Zs. Kovács

“Severe plastic deformation induced nanocrystallization of melt-spun $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ amorphous alloy”

Journal of Alloys and Compounds **461** (2008) 195

S2. Zs. Kovács, P. Henits, S. Hóbor és Á. Révész

“Nanocrystallization process in amorphous alloys during severe plastic deformation and thermal treatments”

Reviews on Advanced Materials Science **18** (2008) 593

S3. P. Henits, Zs. Kovács és Á. Révész

“Crystallization of amorphous $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ HPT-alloy”

Reviews on Advanced Materials Science **18** (2008) 597

S4. P. Henits, Zs. Kovács, L.K. Varga és Á. Révész

“Nanocrystallization in $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ amorphous alloy induced by heat treatment and severe plastic deformation”

Journal of Physics Conference Series **144** (2009) 012095

S5. P. Henits, Á. Révész, L.K. Varga és Zs. Kovács

“The evolution of the microstructure in amorphous $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ alloy during heat treatment and severe plastic deformation: A comparative study”

Intermetallics, *publikálásra beküldve*

S6. P. Henits, Zs. Kovács, E. Schaffler, L. K. Varga, J.L. Lábár és Á. Révész

“Nanocrystallization in $\text{Al}_{85}\text{Ce}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ amorphous alloy obtained by different strain rate during high pressure torsion”

Journal of Alloys and Compounds (2010), *nyomtatás alatt*

(doi:10.1016/j.jallcom.2010.03.145)

S7. P. Henits, Á. Révész, E. Schaffler, P.J. Szabó, J. L. Lábár, L.K. Varga és Zs. Kovács

“Correlation between microstructural evolution during high pressure torsion and isothermal heat treatment of amorphous $\text{Al}_{85}\text{Gd}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ alloy”

Journal of Materials Research **25** (2010) 1883

S8. Á. Révész, P. Henits és Zs. Kovács

„Structural changes in Zr-based bulk metallic glasses deformed by high pressure torsion”

Journal of Alloys and Compounds **495** (2010) 338

S9. P. Henits, Á. Révész és Zs. Kovács

„Steady state deformation of metallic glasses based on free volume theory”

publikálásra beküldve